

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-133648

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

G03G 5/14

(21)Application number : 09-296918

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1997

(72)Inventor : OHIGATA TAKASHI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain stable electric property by containing an electric conductive polymer, an alkali metallic salt, a binder resin and an inorganic pigment in an underlying layer to enable to form the under layer without being affected by environmental change.

SOLUTION: The underlying layer contains the electric conductive polymer, the alkali metallic salt, the binder resin and the inorganic pigment. As the electric conductive polymer used for the underlying layer, a polymer having polyoxyethylene structure, a polymer having polyester structure, a polymer having quaternary ammonium salt group and the like are exemplified. The glass transition temp. of the electric conductive polymer is preferably  $\leq 120^{\circ}\text{C}$ . This is considered that the segment motion of the molecules becomes in a freezed state and high conductivity is not obtained when the glass transition temp. of the electric conductive polymer is high since cation or anion generated by the dissociation of the salt in the coexistence of the electric conductive polymer and the alkali metallic salt is transferred by the segment motion of the high polymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-133648

(43)公開日 平成11年(1999)5月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G . 5/14

識別記号

1 0 1

F I

G 0 3 G 5/14

1 0 1 D

1 0 1 E

審査請求 有 請求項の数8 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平9-296918

(22)出願日 平成9年(1997)10月29日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 大日方 孝

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 本多 一郎

(54)【発明の名称】 電子写真用感光体

(57)【要約】

【課題】 環境変化の影響を受けない下引き層を形成することで、安定した電気特性を有する電子写真用感光体を提供する。また、下引き層において感光体特性を損なうことなく厚膜化することを可能とし、接触帯電方式を適用した電子写真プロセスにおいても絶縁破壊を起こしにくくする。

【解決手段】 導電性支持体上に下引き層および感光層が形成されてなる電子写真用感光体において、前記下引き層が、導電性ポリマー、アルカリ金属塩、バインダー樹脂及び無機顔料を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に下引き層および感光層が形成されてなる電子写真用感光体において、前記下引き層が、導電性ポリマー、アルカリ金属塩、バインダー樹脂及び無機顔料を含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 2】 前記導電性ポリマーがポリエチレンオキシド構造を有するポリマー、ポリエステル構造を有するポリマー、ポリイミン構造を有するポリマー、および四級アンモニウム塩基を有するポリマーからなる群から選

ばれる請求項 1 記載の電子写真用感光体。

【請求項 3】 前記導電性ポリマーのガラス転移温度が 120℃以下である請求項 1 記載の電子写真用感光体。

【請求項 4】 前記アルカリ金属塩がアルカリ金属の  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  塩、 $\text{ClO}_4$  塩、 $\text{IO}_4$  塩、 $\text{MoO}_4$  塩、 $\text{WO}_4$  塩、 $\text{BF}_4$  塩、 $\text{SiF}_6$  塩、 $\text{CS}_3$  塩、 $\text{SCN}$  塩、 $\text{NO}_3$  塩および  $\text{CO}_3$  塩からなる群から選ばれる請求項 1 記載の電子写真用感光体。

【請求項 5】 前記バインダー樹脂が熱硬化性樹脂である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記無機顔料の屈折率が 1.8 以上である請求項 1 記載の電子写真用感光体。

【請求項 7】 前記無機顔料の表面がシランカップリング剤で処理されている請求項 1 記載の電子写真用感光体。

【請求項 8】 前記感光層が電荷発生層および電荷輸送層を有する積層構造である請求項 1～7 のうちいずれか一項記載の電子写真用感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式のプリンターや複写機などに用いられる電子写真用感光体（以下単に「感光体」と称する場合がある）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真用感光体は、基本的に導電性支持体（以下単に「支持体」と称する場合がある）上に、電荷発生層や電荷輸送層等の感光層を設けた構成であるが、支持体表面欠陥の被覆、感光層の成膜均一性の向上、支持体と感光層との間の密着性の向上、支持体から感光層への電荷注入防止等の目的で、支持体と感光層との間に、樹脂あるいは樹脂中に無機顔料を分散させた下引き層を設けることが行われている。

【0003】 かかる下引き層には、前述の性能が要求されると同時に、電子写真特性に悪影響を与えない様な低い電気抵抗であることが必要であり、また、感光体を繰り返し使用したとき、あるいは低温低湿環境下や高温高湿環境下で使用したときに、帯電電位、残留電位及び感度特性が安定していることが必要である。

【0004】 また、下引き層に無機顔料等を分散させ、レーザー光の干渉を防止したり、下引き層の電気抵抗を

調整する場合には、無機顔料の凝集による凸凹欠陥やピンホール欠陥等のない、均一な下引き層を形成することが要求される。

【0005】 一方、電子写真プロセスにおいて、電圧が印加された帯電部材を直接感光体表面に接触させて帯電を行う、いわゆる接触帯電方式を適用する場合には、下引き層が帯電電圧に対する適度な耐圧を持ち、電氣的破壊による画像欠陥を発生させないことが必要である。

【0006】 前述の特性が求められる下引き層に用いられる樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等が知られているが、これらの樹脂をそのまま用い下引き層を形成すると、樹脂の電気抵抗が非常に高いために、感度低下、残留電位の上昇を引き起こし、画像濃度の低下や、かぶり（地汚れ）の原因となる。特に、低温低湿環境下で使用する場合や、あるいは、支持体表面の欠陥を十分に被覆する目的で、または耐電圧を調整する目的で、下引き層の膜厚を厚くした場合には、著しい感度低下、残留電位上昇が起こり、実用上樹脂単独では使用不可能である。

【0007】 そこで、下引き層の電気抵抗を調整し、前述の問題を解決する方法として、例えば、Al、Ni等の金属粉末や酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラック等の導電性金属酸化物を含有させる方法や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、グルセリン脂肪酸エステル等に代表される非イオン系界面活性剤、アルキルスルホン酸ナトリウム等に代表されるアニオン系界面活性剤、及びテトラアルキルアンモニウム塩等に代表されるカチオン系界面活性剤の如き、いわゆる低分子量タイプの界面活性剤を含有させる方法などが提案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、下引き層に金属粉末や導電性金属酸化物を分散させる場合は、これらフィラーを均一に分散させることが技術的に難しいため、フィラーの凝集による塗膜欠陥が発生しやすく、また低分子量タイプの界面活性剤を含有させる場合は、下引き層形成時に界面活性剤のブリードアウト（析出）による表面欠陥が発生し、また界面活性剤の吸湿性が高いために、環境変化、特に湿度の影響を受けやすく、環境安定性に問題がある。

【0009】 一方、支持体上に下引き層を介して感光層を設ける層構成においては、感光層を浸漬塗布法、スプレー塗布法により形成する場合が多いため、感光層の塗液に用いている溶剤の種類によっては、下引き層を溶解、変質させてしまうことがあり、塗膜ムラに起因する電位ムラや画像ムラの原因となる。

【0010】 そこで、本発明の目的は、環境変化の影響

を受けない下引き層を形成することで、安定した電気特性を有する電子写真用感光体を提供することにある。

【0011】また本発明の他の目的は、下引き層において感光体特性を損なうことなく厚膜化することを可能とし、接触帯電方式を適用した電子写真プロセスにおいても絶縁破壊を起こしにくい電子写真感光体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は下記の通りである。

(1) 導電性支持体上に下引き層および感光層が形成されてなる電子写真用感光体において、前記下引き層が、導電性ポリマー、アルカリ金属塩、バインダー樹脂及び無機顔料を含有することを特徴とする電子写真用感光体である。

【0013】(2) 前記電子写真用感光体において、前記導電性ポリマーがポリエチレンオキシド構造を有するポリマー、ポリエステル構造を有するポリマー、ポリイミン構造を有するポリマー、および四級アンモニウム塩基を有するポリマーからなる群から選ばれる電子写真用感光体である。

【0014】(3) 前記電子写真用感光体において、前記導電性ポリマーのガラス転移温度が120℃以下である電子写真用感光体である。

【0015】(4) 前記電子写真用感光体において、前記アルカリ金属塩がアルカリ金属の $CF_3SO_3$ 塩、 $ClO_4$ 塩、 $IO_4$ 塩、 $MoO_4$ 塩、 $WO_4$ 塩、 $BF_4$ 塩、 $SiF_6$ 塩、 $CS_3$ 塩、 $SCN$ 塩、 $NO_3$ 塩および $CO_3$ 塩からなる群から選ばれる電子写真用感光体である。

【0016】(5) 前記電子写真用感光体において、前記バインダー樹脂が熱硬化性樹脂である電子写真感光体である。

【0017】(6) 前記電子写真用感光体において、前記無機顔料の屈折率が1.8以上である電子写真用感光体である。

【0018】(7) 前記電子写真用感光体において、前記無機顔料の表面がシランカップリング剤で処理されている電子写真用感光体である。

【0019】(8) 前記電子写真用感光体において、前記感光層が電荷発生層および電荷輸送層を有する積層構造である電子写真用感光体である。

【0020】本発明の感光体は、下引き層に導電性ポリマー、アルカリ金属塩、バインダー樹脂及び無機顔料を含有せしめたことにより、帯電電位、残留電位および感度特性が使用する環境の影響を受けず、安定して高い画質を得ることができる。

【0021】また、下引き層の膜厚を厚めに設定しても、残留電位が低く、繰り返し使用しても電荷の蓄積が無い場合、下引き層の厚みによって支持体の表面欠陥を

十分に被覆することができ、支持体の表面加工、洗浄にかかるコストを大幅に削減することができる。加えて、帯電電圧に対して高い耐圧を有するため、特に接触帯電方式を用いる場合には、絶縁破壊によって生じる画像欠陥を防止することができる。

【0022】さらに、バインダー樹脂を熱硬化性樹脂とすることで、下引き層上に塗布する感光層塗液の溶剤に対して十分な耐溶剤性を有すると共に、支持体と感光層との間の密着性も強固にすることができる。

【0023】さらにまた、無機顔料の屈折率、粒径、表面処理を調整していることによって効率よく光を散乱させることができ、光源にレーザー光を用いる電子写真装置においても光の干渉による画像不良を防止する効果があると共に、塗液の分散安定性も向上させることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に発明の実施の形態を具体的に詳述する。使用される支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類の他、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチック、或いは導電性付与材を塗布又は浸漬させた紙若しくはプラスチック等が挙げられる。かかる支持体はドラム状、シート状、プレート状等で使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて、支持体の表面を、酸化処理、薬品処理、着色処理、あるいはサンドブラストの様な乱反射処理を施してもよい。

【0025】下引き層に用いられる導電性ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド構造を有するポリマー、ポリエステル構造を有するポリマー、ポリイミン構造を有するポリマー、及び四級アンモニウム塩基を有するポリマー等が挙げられる。ここで、「導電性ポリマー」とは、アルカリ金属塩の解離によって生成したカチオンまたはアニオンとの相互作用により導電性を示し得るポリマーを意味するものである。

【0026】ポリエチレンオキシド構造を有するポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピハロヒドリン、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミドイミド、メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート等に代表されるポリエーテル及びこれらの共重合体を挙げることができる。また、ポリエチレンオキシド構造をポリメタクリル酸やポリイタコン酸の側鎖に導入したり、ポリフォスファゼンやリン酸エステル骨格に導入したポリマーを挙げることができる。

【0027】ポリエステル構造を有するポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリルオリゴオキシエチレン等に代表される、種々のグリコールと二塩基酸から合成されるポリエステル樹脂を挙げること

ができる。

【0028】四級アンモニウム塩基を有するポリマーとしては、四級アンモニウム塩基を含有するアクリレート共重合体、メタアクリレート共重合体、マレイミド共重合体、メタクリルイミド共重合体等が挙げられる。

【0029】これらの導電性ポリマーは、従来の比較的低分子量タイプの界面活性剤に比べ高分子であるため、下引き層形成時に起こるポリマーのブリードアウトによる表面欠陥が発生しない。また、湿度依存性が小さいため環境安定性に優れている。これらの導電性ポリマーの中でも、特にポリエチレンオキシド構造を有するポリマーは、エーテル酸素などの極性基が存在するため、アルカリ金属の存在下で塩解離を促進し、生成するカチオンあるいはアニオンと強く相互作用して錯体を形成するため、高い導電性を発現することができる。

【0030】導電性ポリマーのガラス転移温度としては、120℃以下が好ましい。これは、導電性ポリマーとアルカリ金属塩の共存下において、塩の解離によって生成したカチオンあるいはアニオンが高分子のセグメント運動によって輸送されるため、導電性ポリマーのガラス転移温度が高いと分子のセグメント運動が凍結状態になり、高い導電性が得られないためと考えられる。

【0031】アルカリ金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウムの $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 塩、 $\text{ClO}_4$ 塩、 $\text{IO}_4$ 塩、 $\text{MoO}_4$ 塩、 $\text{WO}_4$ 塩、 $\text{BF}_4$ 塩、 $\text{SiF}_6$ 塩、 $\text{CS}_3$ 塩、 $\text{SCN}$ 塩、 $\text{NO}_3$ 塩を挙げることができ、具体的には、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiIO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{CS}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{NaN}_3$ 、 $\text{NaCO}_3$ 等が挙げられる。また $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 等のアルカリ金属塩のハロゲン化物でもよい。

【0032】本発明の下引き層におけるキャリアの導電機構は、アルカリ金属塩の解離によって生成したカチオンまたはアニオンによる伝導であるため、湿度変化の影響を受けにくく、環境変化に対して安定した導電性、電気特性を得ることができる。また、従来のように導電性金属酸化物で電気抵抗を調整する場合には、導電性金属酸化物の凝集による塗膜欠陥が発生しやすいが、本発明に係る導電性ポリマーは有機溶剤または水に溶解するため、そのような問題が発生しない。

【0033】また、本発明の感光体の下引き層は、膜厚を例えば5～20 $\mu\text{m}$ にしても、感度の低下や残留電位の上昇が起こらないため、厚膜化が可能であり、支持体の表面欠陥を十分に被覆することができると同時に、高耐圧性になるため、接触帯電方式を適用した電子写真装置においても、絶縁破壊を防止することができる。

【0034】かかる下引き層に使用されるバインダー樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアクリル酸エ

ステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂や、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂を単独又は混合して用いることができる。中でも下引き層を形成した後に、感光層を浸漬法で塗布する場合は、感光層に用いる溶剤の種類によっては、下引き層を溶解、変質してしまうことがあるため、熱硬化性樹脂を用い、溶剤に不溶あるいは難溶化させることが好ましい。

【0035】前述の導電性ポリマー及びアルカリ金属塩のバインダー樹脂に対する添加量は、それぞれ0.1～30重量%が好ましく、より好ましくは1～10重量%であるが、下引き層として要求される電気抵抗やバインダー樹脂との相溶性によって、バインダー樹脂に対する添加量、及び導電性ポリマーとアルカリ金属塩の混合比率を適宜決めることができる。

【0036】この様な下引き層を適用した感光体をレーザー光を光源とする電子写真装置に用いる場合は、光の入射光と反射光の干渉によって生じる印字欠陥を防ぐ必要があり、例えば、金属酸化物、金属窒化物などの無機顔料を含有させる必要がある。干渉による印字欠陥は、無機顔料を多量添加することで容易に防止することが可能であるが、そのことによって、無機顔料の沈降による塗液劣化の問題や塗膜欠陥等が発生しやすくなる。無機顔料の添加量を少なくし、効率よくレーザー光の干渉を防止するためには、屈折率の大きい無機顔料を含有させることが好ましく、例えば、屈折率1.8以上の酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、硫化亜鉛等を含有させることが好ましい。

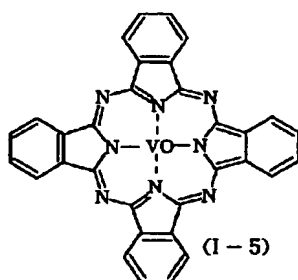
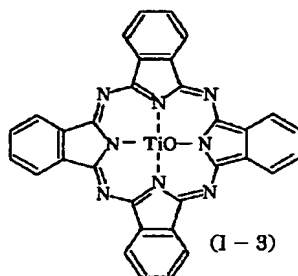
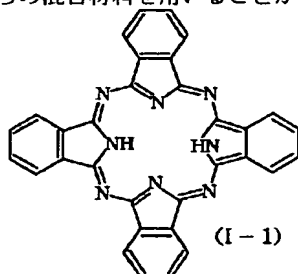
【0037】また、無機顔料の平均粒径としては0.4 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、レーザー光を散乱させるためには、光の波長(0.4～0.8 $\mu\text{m}$ )の半分程度の粒径、例えば、0.2～0.4 $\mu\text{m}$ 程度の粒子を用いることが好ましい。

【0038】さらに、無機顔料の表面をシランカップリング剤で処理し、分散性を改良し、無機顔料の凝集による微小な印字欠陥を防止すること好ましい。シランカップリング剤は、下引き層に用いるバインダー樹脂や溶剤、また顔料の種類によって適宜決められるが、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -3、4-エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン等を挙げることができ、顔料に対する処理量は0.5～5重量%が適している。

【0039】この様に、無機顔料の屈折率、平均粒径、

表面処理等を最適化することで、従来無機顔料を含有させていた下引き層で問題になっていた、沈降による塗液劣化、凝集による塗膜欠陥等を解消することができる。

【0040】本発明の感光体においては、前述の下引き層の上に感光層が形成されるが、感光層の材料の種類によっては、下引き層から感光層へフリーキャリアが注入され、帯電低下による印字欠陥が発生することがある。このような場合には、下引き層と感光層との間に導電性ポリマーあるいはアルカリ金属塩を含まない樹脂層を設けることによってフリーキャリアの注入を防止することができる。かかる樹脂層には、通常、下引き層に使用される樹脂材料またはそれらの混合材料を用いることがで

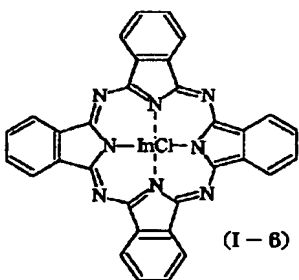
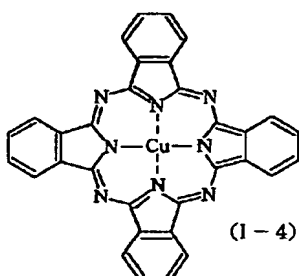
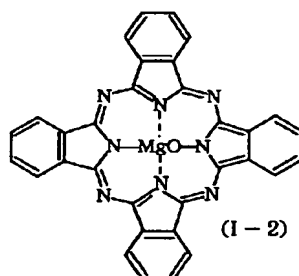


【0043】

きる。

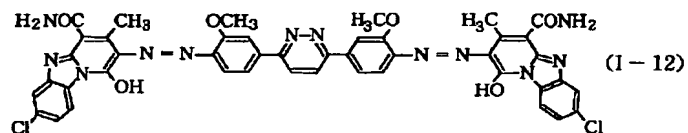
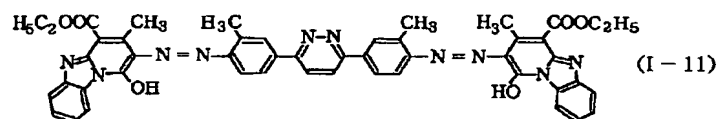
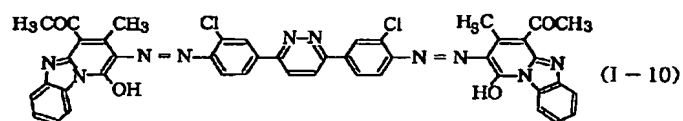
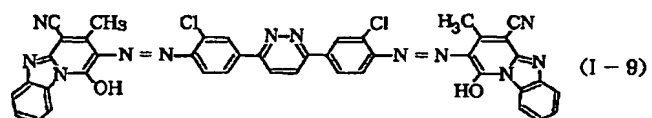
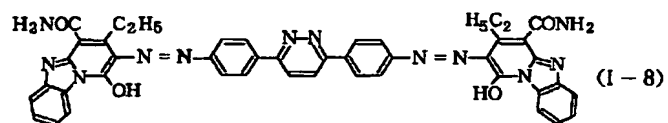
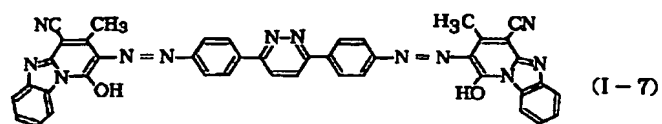
【0041】本発明の感光体は、前述の下引き層上に形成される感光層が、電荷発生層とその上に積層される電荷輸送層とからなる負帯電型積層構造とすることができる。電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、ジスアゾ系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料等の有機系顔料やセレン粉末、アモルファスシリコン粉末、酸化亜鉛粉末等の無機系顔料を使用することができる。かかる電荷発生層用有機顔料の代表例を下記の構造式 I-1 ~ I-24 に示す。

【0042】



9

10



【 0 0 4 4 】

30

40

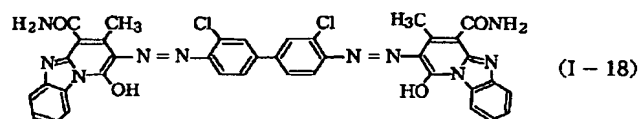
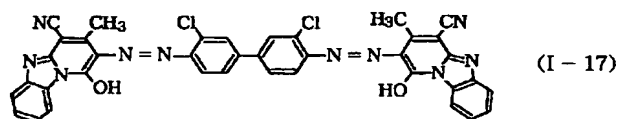
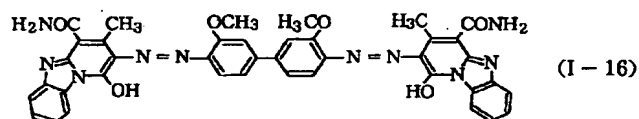
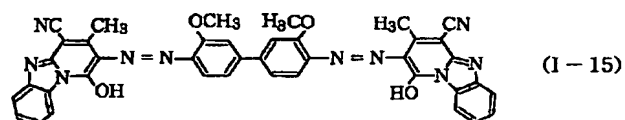
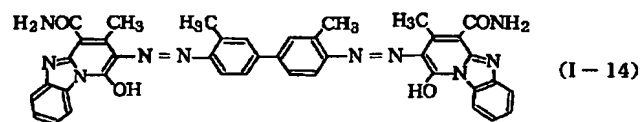
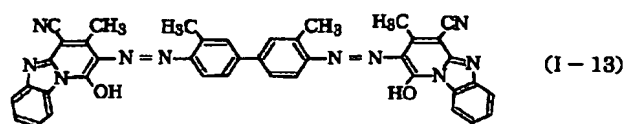
50

(7)

特開平 1 1 - 1 3 3 6 4 8

11

12



【 0 0 4 5 】

30

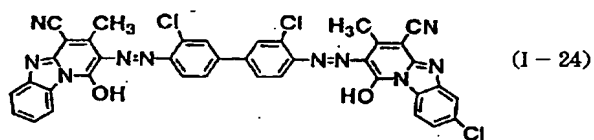
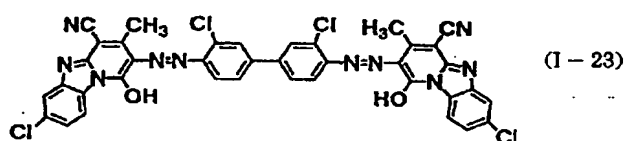
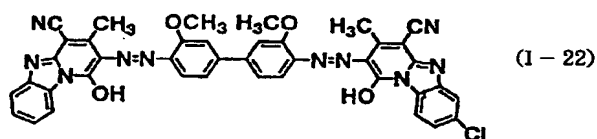
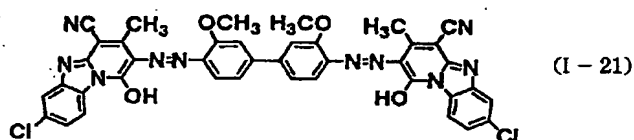
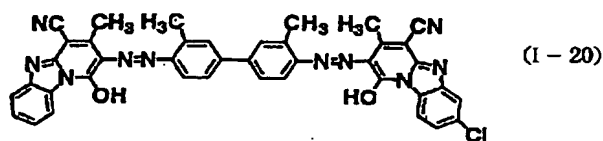
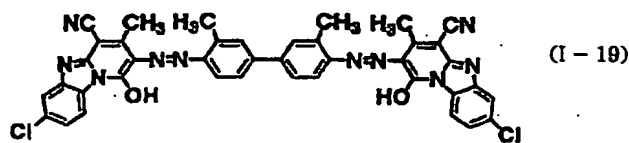
40

50



13

14



30

【0046】これらの顔料をポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂等のバインダー樹脂溶液に分散し、これを下引き層上に塗布、乾燥することによって電荷発生層が形成される。電荷発生層の膜厚は0.1～2 μm程度が適当である。

【0047】電荷輸送層は、ヒドラゾン化合物、トリフェニルアミン化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、多環芳香族化合物、窒素含有複素環化合物等の電荷輸送性物質を、これら物質と相溶性のある樹脂、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂等と共に適当な溶剤に溶解させ、これを電荷発生層上に厚さ5～40 μm程度に塗布、乾燥して得られる。下記構造式II-1～II-12に電荷輸送性物質の代表例を、また下記構造式III-1～III-7にポリカーボネート樹脂の代表例を夫々示す。さらに、電荷輸送層には、光、熱、オゾン等による劣化を防止する目的で、種々の酸化防止剤を添加することができる。かかる酸化防止剤の代表例

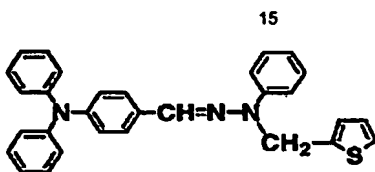
40

50

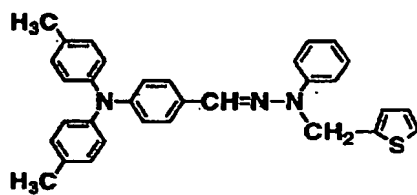
を下記構造式IV-1～IV-45に示す。

【0048】

【0049】

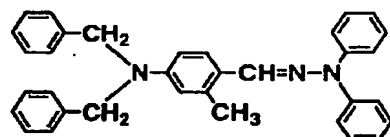


(II-1)

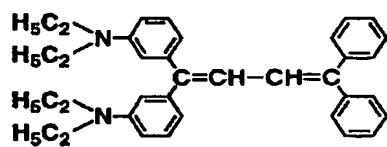


(II-2)

10

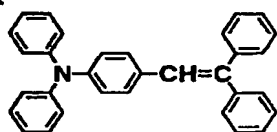


(II-3)

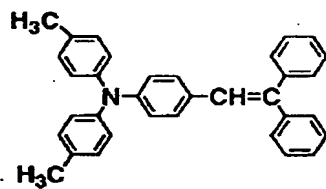


(II-4)

20



(II-5)



(II-6)

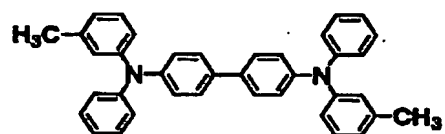
30

40

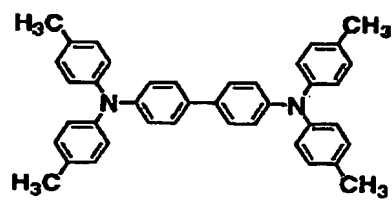
50

17

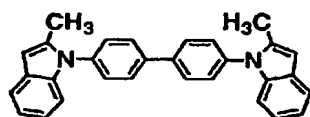
18



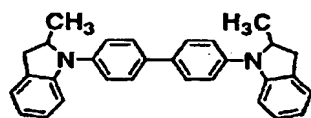
(II - 7)



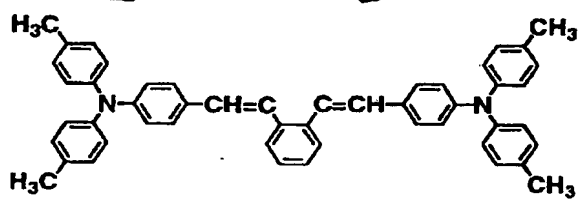
(II - 8)



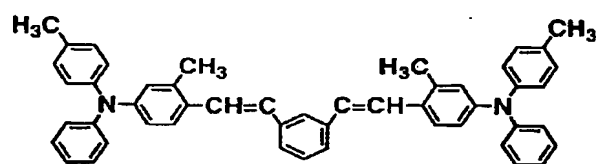
(II - 9)



(II - 10)



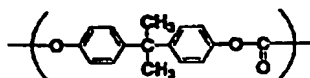
(II - 11)



(II - 12)

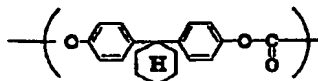
【0050】

19

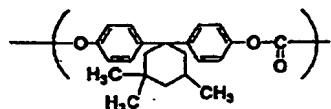


20

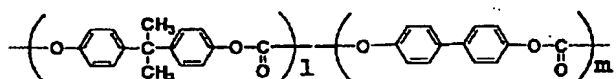
(III-1)



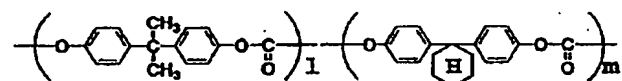
(III-2)



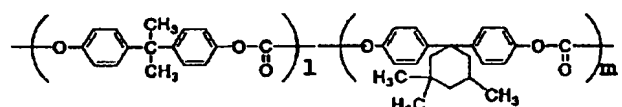
(III-3)



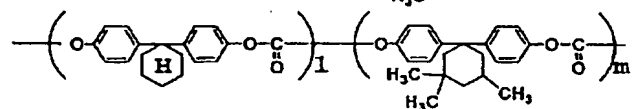
(III-4)



(III-5)



(III-6)

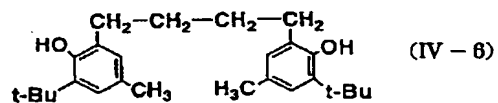
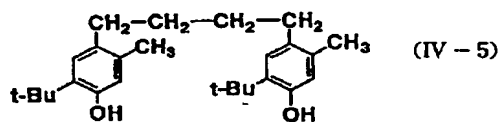
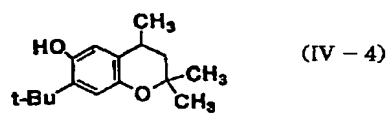
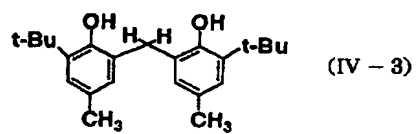
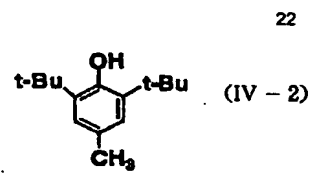
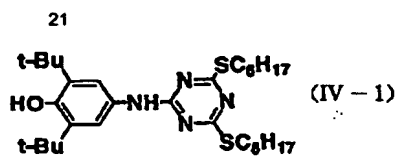


(III-7)

【0051】

(12)

特開平 1 1 - 1 3 3 6 4 8



【0052】

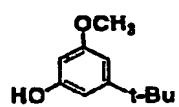
30

40

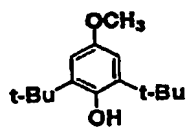
50

23

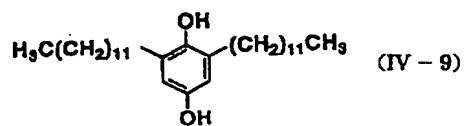
24



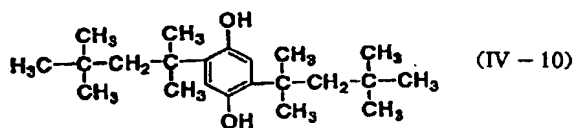
(IV-7)



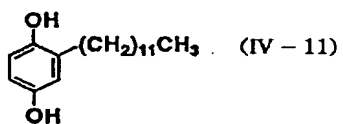
(IV-8)



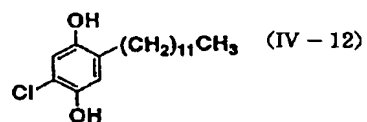
(IV-9)



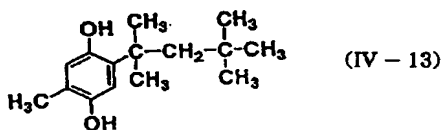
(IV-10)



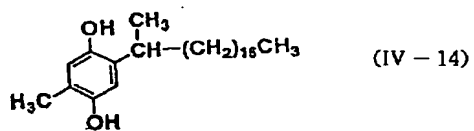
(IV-11)



(IV-12)



(IV-13)



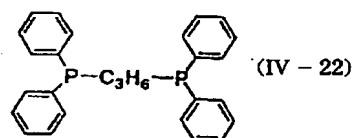
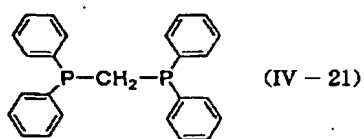
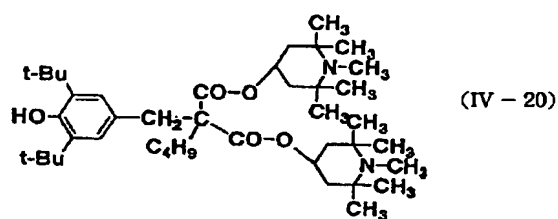
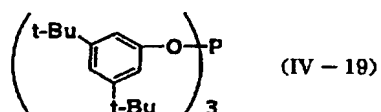
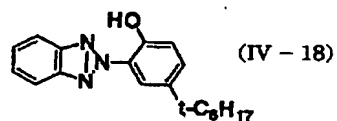
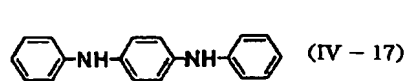
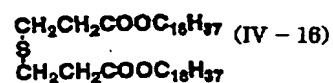
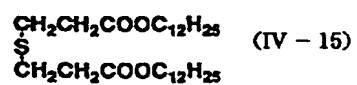
(IV-14)

30

【0053】

25

26



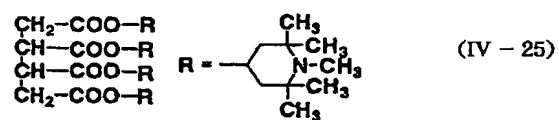
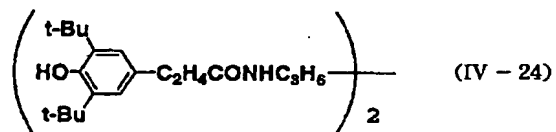
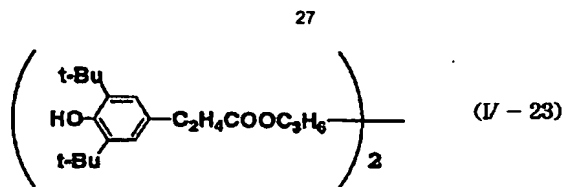
【0054】

30

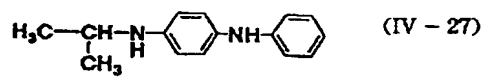
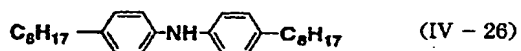
40

50

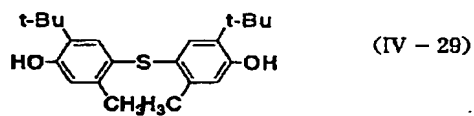
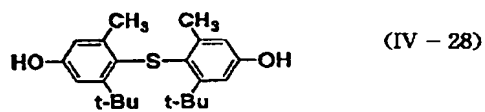
【0055】



10



20

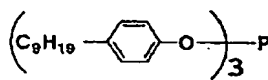
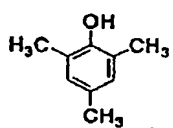
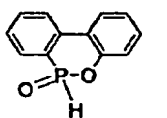
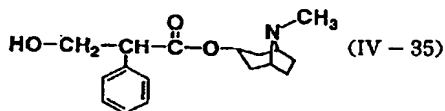
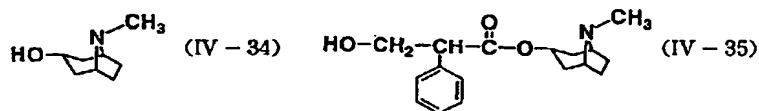
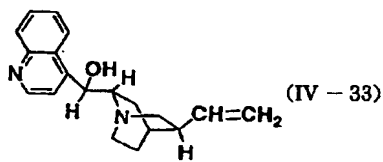
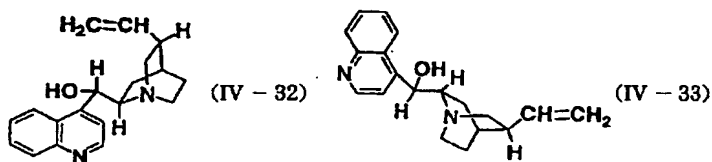
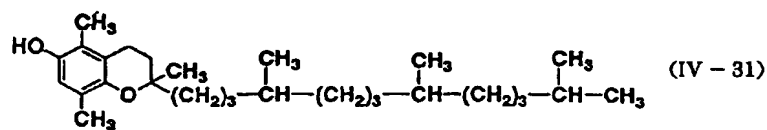
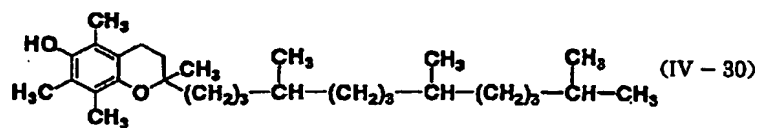


30

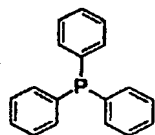
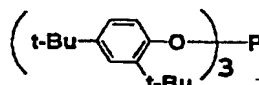
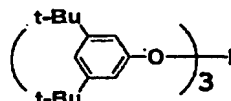
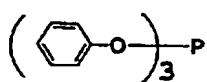


29

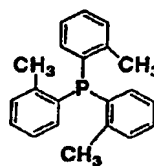
30



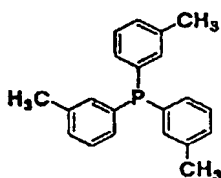
【0056】



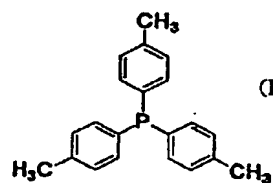
(IV-42)



(IV-43)



(IV-44)



(IV-45)

【0057】なお、本発明における電子写真感光体は、  
前述したような電荷発生層上に電荷輸送層を形成してな

50

る負電型積層構造に限定されるものでなく、電荷発生  
物質と電荷輸送性物質及びバインダー樹脂を混合してな

る正帯電型単層構造等にも適用しうるものである。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。

実施例 1～4

ブロックイソシアネート（住友バイエル（株）製、デイスモジュールCTステープル）12重量部と、アクリルポリオール（住友バイエル製、デイスモジュールA165）8重量部とをテトラヒドロフラン58重量部に溶解した樹脂溶液と、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン（粒径：0.3 $\mu$ m、屈折率：2.52、富士チタン工業（株）製、TA-200）20重量部とをボールミルポットに入れ、10mm $\phi$ のアルミナボールを充填して48時間ボールミリングした。この分散液に、下記の表1に示す導電性ポリマー（下記の表2に構造式を示す）及びアルカリ金属塩を、それぞれ1重量部ずつ加え、溶解させたものを下引き層用の塗布液とした。この塗布液を外径30mm $\phi$ のアルミニウム円筒状支持体表面にディッピング塗布し、140℃で30分乾燥して、膜厚10 $\mu$ mの下引き層を形成した。

【0059】次に、ポリビニルブチラール樹脂（積水化学製、エスレックBL-S）1重量部をテトラヒドロフラン98重量部に溶解し、この溶液に前記構造式I-1で示されるX型無金属フタロシアニン1重量部を加え、ボールミルで48時間分散処理を行った。得られた塗布液を前述の各下引き層上にディッピング塗布した後、100℃で10分間乾燥して、膜厚約0.2 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

【0060】更に、前記構造式II-1で示されるヒドラゾン化合物5重量部と、前記構造式II-2で示されるヒドラゾン化合物5重量部と、前記構造式III-4で示されるビスフェノールA型ービフェニル共重合ポリカーボネート（出光興産（株）製、タフゼット）10重量部と、前記構造式IV-2で示されるヒンダードフェノール系化合物1重量部とを、塩化メチレン79重量部に均一に溶解させ、これを前述と同様の方法で電荷発生層上に塗布後、100℃で30分間乾燥して膜厚25 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

【0061】

【表1】

	導電性ポリマー	アルカリ金属塩
実施例1	ポリエピクロルヒドリン 構造式 (V)	過塩素酸リチウム [LiClO <sub>4</sub> ]
実施例2	ポリエチレンオキシド構造を側鎖に導入したポリメタクリル酸 構造式 (VI)	テトラフルオロメタン スルホン酸リチウム [LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
実施例3	4級アンモニウム塩基含有の メタアクリレート共重合体 構造式 (VII)	過塩素酸リチウム [LiClO <sub>4</sub> ]
実施例4	ポリエチレンオキシド構造を側鎖に導入したポリフォスファゼン 構造式 (VIII)	過塩素酸リチウム [LiClO <sub>4</sub> ]

【0062】

【表2】

構造式 (V)	$\begin{array}{c} \text{-(CH-CH}_2\text{-O)}_n \\   \\ \text{CH}_2\text{-Cl} \end{array}$
構造式 (VI)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(C-CH}_2\text{)}_n \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_m\text{CH}_3 \end{array}$
構造式 (VII)	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad   \\ \qquad \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{(CH}_3\text{)}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
構造式 (VIII)	$\begin{array}{c} \text{O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_m\text{CH}_3 \\   \\ \text{-(P=N)}_n \\   \\ \text{O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_m\text{CH}_3 \end{array}$

## 【0063】比較例1

実施例1における下引き層において、過塩素酸リチウムを加えない以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

## 【0064】比較例2

実施例1における下引き層において、ポリプロピレンオキシド及び過塩素酸リチウムを加えない以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

## 【0065】比較例3

実施例1の下引き層に用いた、ポリエピクロヒドリン及び過塩素酸リチウムの代わりに、低分子量の界面活性剤ジメタノールアミンを用いた以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0066】この様にして作製した感光体の電気特性

を、感光体プロセス試験機で評価した。感光体を試験機に取り付け、周速60mm/sで回転させながら、コロトロンで感光体表面を-600Vに帯電させ、光の無照射時の電位をもって暗部電位（帯電位）とする。続いて、波長780nm、放射照度 $2\mu\text{w}/\text{cm}^2$ の光を照射し、0.2秒後の電位をもって明部電位（残留電位）とした。この様な帯電、露光のサイクルを、温度23℃で相対湿度45%の環境下、及び温度5℃で相対湿度20%の環境下で1.0万回繰り返し、暗部電位と明部電位の変動量を測定した。また、感光体をレーザービームプリンタに搭載し、前述の環境下で初期の印字テストを行った。得られた結果を下記の表3～4に示す。

## 【0067】

【表3】

	初期		10万サイクル後		初期の印字品質
	暗部電位 (-V)	明部電位 (-V)	暗部電位 (-V)	明部電位 (-V)	
実施例1	610	60	605	65	良好
実施例2	605	55	605	50	良好
実施例3	610	60	610	60	良好
実施例4	610	65	610	60	良好
比較例1	610	105	625	180	濃度不足
比較例2	620	210	625	295	濃度不足、 残像（ゴースト）発生
比較例3	610	70	600	140	濃度むら発生、 かぶり発生

【評価環境：温度23℃、相対湿度45%】

【表4】

## 【0068】

	初期		10万サイクル後		初期の印字品質
	暗部電位 (-V)	明部電位 (-V)	暗部電位 (-V)	明部電位 (-V)	
実施例1	610	75	610	75	良好
実施例2	610	60	605	65	良好
実施例3	615	70	610	65	良好
実施例4	610	70	610	70	良好
比較例1	620	160	630	300	印字不可
比較例2	630	325	640	390	印字不可
比較例3	620	140	625	210	濃度不足、残像、 かぶり発生

【評価環境：温度 5℃、相対湿度 20%】

【0069】表 3～4 の結果から明らかな様に、実施例 1～4 の感光体は 10 万サイクルの繰返しにおいても、暗部電位、明部電位の変動が小さく、また印字品質の環境依存性がない、非常に優れた性能であることがわかる。

【0070】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の感光体においては、環境変化の影響を受けない下引き層が形成され、安定した電気特性を有する。また、下引き層において感光体特性を損なうことなく厚膜化することができるため、接触帯電方式を適用した電子写真プロセスにおいても絶縁破壊を起こしにくい。